

① BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

② Patentschrift
③ DE 3405431 C2

⑤ Int. Cl. 4:
G01 N 27/50
C 12 M 1/38

② Aktenzeichen: P 34 05 431.8-52
② Anmeldetag: 15. 2. 84
④ Offenlegungstag: 28. 3. 85
⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 28. 11. 87

RECEIVED
CENTRAL FAX CENTER

AUG 18 2004

DE 3405431 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③ Unionspriorität: ② ③ ③
07.09.83 CH 4889-83

⑦ Patentinhaber:
Proton AG, Zug, CH

⑦ Vertreter:
Henkel, G., Dr.phil.; Feiler, L., Dr.rer.nat.; Hänzle, W.,
Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

⑦ Erfinder:
Brinkmann, Heinz-Jürgen, 6000 Frankfurt, DE;
Bühler, Hans, Dr., Mettmatten, CH; Lohrum,
Albert, 6000 Frankfurt, DE

⑤ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-AS 24 12 577
DE-OS 31 00 302
DE-OS 30 46 269
DE-OS 24 36 261
DE-OS 23 49 299
US 41 28 458

DE-Buch: Karl Cammann, Springer Verlag, Berlin
Heidelberg New York: Das Arbeiten mit
innenselektiven Elektroden, Zweite, überarbeitete
und erweiterte Aufl., 1977, Kap. 3.3.2-3.3.5;

⑤ Meßsonde zu potentiometrischer Messung von Ionenkonzentrationen, Verfahren zu deren Herstellung und ihre
Verwendung

DE 3405431 C2

BUNDESDRUCKEREI 10. 87 708 148/288

70

ZEICHNUNGEN BLATT 1

Nummer: 34 05 431
Int. Cl.⁴: G 01 N 27/50
Veröffentlichungstag: 28. November 1987

Fig.1

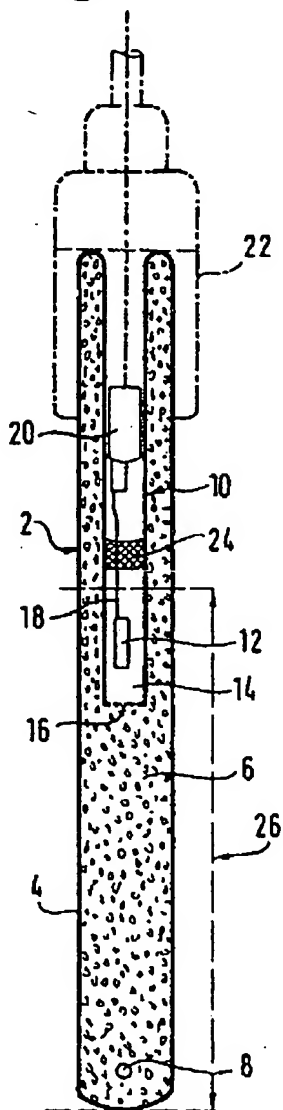


Fig. 2

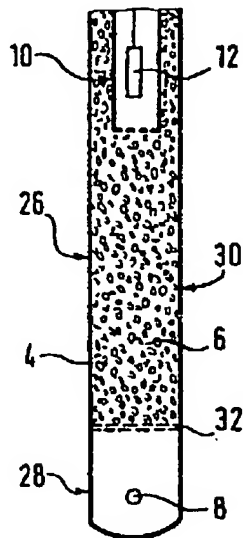
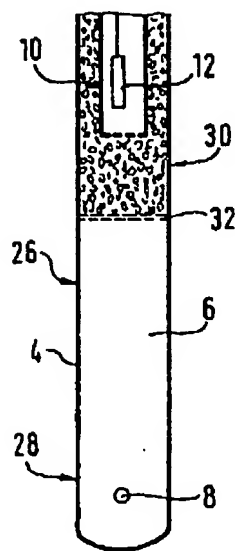


Fig. 3



PS 34 05 431

1

Patentansprüche

1. Meßsonde zur potentiometrischen Messung von Ionenkonzentrationen mit einem Gehäuse aus elektrisch isolierendem Material, wobei das Gehäuse mindestens einen Hohlraum zur Aufnahme eines Bezugselementes und eines Elektrolyten und mindestens eine Öffnung aufweist, durch die der Elektrolyt mit einer außerhalb des Gehäuses befindlichen Meßlösung in Kontakt gebracht werden kann, und einem Ionendurchlässigen, mikroporösen, hochviskosen und mechanisch stabilen Polymer, das den vom Gehäuse umschlossenen Hohlraum ausfüllt, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt (6, 48) eine Suspension von homogen verteilten Partikeln eines Neutralsalzes mit Ionen gleicher Überführungszahl in einer wäßrigen Lösung des Neutralsalzes ist, wobei das Polymer und die Neutralsalzsuspension zusammen ein Gel bilden, das eine Trübung durch die Neutralsalzpartikeln aufweist, und daß das Polymer ein feinteiliges Oxyd enthält und mit Drücken > 10 bar belastbar ist.
2. Meßsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Neutralsalz Kaliumchlorid ist.
3. Meßsonde nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt (6, 48) eine Suspension von feinteiligen Kaliumchloridpartikeln in einer wäßrigen oder teilwäßrigen Kaliumchloridlösung ist, wobei die Menge des suspendierten Kaliumchlorids mindestens 30, beispielsweise 30 bis 1500, vorzugsweise 100 bis 800, insbesondere 200 bis 400, Prozent, bezogen auf das Trockengewicht des Polymers, beträgt.
4. Meßsonde nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Kaliumchlorid eine Teilchengröße von 0,1 bis 0,5, vorzugsweise 0,03 bis 0,2, insbesondere 0,05 bis 0,15, mm, aufweist.
5. Meßsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das feinteilige Oxyd SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , vorzugsweise Kieselgel, ist.
6. Meßsonde nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer Kieselgel in einer Menge von 30 bis 1000, vorzugsweise 100 bis 400, insbesondere 200 bis 300, Prozent, bezogen auf das Trockengewicht des Polymers, enthält.
7. Meßsonde nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Kieselgel eine Teilchengröße im Bereich von 0,01 bis 0,5, vorzugsweise 0,03 bis 0,2, insbesondere 0,05 bis 0,15, mm, aufweist.
8. Meßsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein den Wasserdampfpartialdruck erniedrigendes Mittel, vorzugsweise Glycerin oder Äthylenglykol, enthält.
9. Meßsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in dem aus Polymer Neutralsalzsuspension gebildeten Gel ein als Patrone ausgebildetes Bezugselement (10) mit einer Elektrode (12) und einem inneren Bezugselektrolyten (14) untergebracht ist.
10. Meßsonde nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Bezugselement (10) als einseitige offene Patrone mit einem offenen Ende (16) ausgebildet ist und der innere Bezugselektrolyt (14) im Gemisch mit dem gleichen Polymer, wie es Bestandteil des Gels ist, vorliegt.
11. Meßsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bezugselektrode (2) ausgebildet ist.

2

12. Meßsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Einstabmeßkette (40) ausgebildet ist.

13. Verfahren zur Herstellung der Meßsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Lösung eines Neutralsalzes herstellt, diese mit feinteiligen Neutralsalzpartikeln versetzt, die so erhaltene Suspension mit mindestens einem zur Bildung des Polymers erforderlichen Monoamer oder Präpolymer vermischt, dem Monomer bzw. Präpolymer ein feinteiliges Oxyd zusetzt, das so erhaltene, in flüssiger Form vorliegende Gemisch in das Gehäuse einbringt und dort bis zum Erreichen einer vorgegebenen Viskosität in an sich bekannter Weise polymerisiert, wobei man für eine homogene Verteilung der Neutralsalzpartikeln in dem bei der Polymerisation gebildeten Gel sorgt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man als Neutralsalz Kaliumchlorid verwendet und dieses in eine Suspension überführt, indem man festes Kaliumchlorid in einer 3-molaren Kaliumchloridlösung suspendiert.

15. Verwendung der Meßsonde nach Anspruch 1 zur Prozeßüberwachung und/oder Prozeßsteuerung.

16. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man die Meßsonde bei Drücken bis zu 40 bar einsetzt.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Meßsonde zur potentiometrischen Messung von Ionenkonzentrationen gemäß Oberbegriff des Anspruches 1, ein Verfahren zu ihrer Herstellung gemäß Oberbegriff des Anspruches 13 und die Verwendung der Meßsonde zur Prozeßüberwachung und/oder Prozeßsteuerung.

Es sind zahlreiche Meßsonden zur potentiometrischen Messung von Ionenkonzentrationen bzw. Ionenaktivitäten in vielfältiger Ausgestaltung bekannt. Diese sind allgemein mit einem Diaphragma, z. B. einem porösen Keramikstift, ausgestattet, über das ein in der Meßsonde enthaltener, allgemein in flüssiger Form vorliegender Bezugs- und/oder Brückenelektrolyt mit einer Meßlösung in Kontakt gebracht werden kann. Werden derartige Meßsonden insbesondere für die Prozeßüberwachung und/oder Prozeßsteuerung bei mikrobiologischen Verfahren eingesetzt, so können dort auftretende Verschmutzungen des Diaphragmas zu einer Verfälschung der Meßergebnisse führen und große Meßfehler von bis zu 60 mV ergeben. Es ist bekannt, daß die Mehrzahl der falschen Ergebnisse auf diesem Umstand beruht.

Außerdem sind Meßsonden bekannt, die einen gelartigen Elektrolyten enthalten. Da dieser bei den bekannten Meßsonden bereits in gelierter Form in das Sondengehäuse eingebracht wird, sind Hohlräume innerhalb des Gehäuses unvermeidlich, so daß diese Meßsonden allgemein nur mit Drücken bis zu 10 bar belastbar sind.

Aus der DE-OS 31 00 302 ist weiterhin eine zur Analyse von Mikromengen biologischer Flüssigkeiten geeignete Meßsonde bekannt, bei der die zur Probe führende Gehäuseöffnung mit einem eine wäßrige Neutralsalzlösung enthaltenden Gel verschlossen ist, wobei der von dem Gehäuse umschlossene Hohlraum von dieser Salzlösung und/oder dem Gel ganz oder teilweise ausgefüllt ist. Das dabei verwendete Gel weist eine verhältnismäßig niedrige Viskosität und eine verhältnismäßig

PS 34 05 431

3

hohe Permeabilität für Wasser auf, was einerseits zur Folge hat, daß diese Sonde nur bei konstanten und unkritischen Bedingungen (konstante Temperatur, z. B. 37°C, drucklos) eingesetzt werden kann und für eine industrielle Verwendung, z. B. zur Prozeßüberwachung und/oder Prozeßsteuerung, ungeeignet ist, und andererseits Vorkehrungen erfordert, die es ermöglichen, einer Verarmung des Gels an Neutralsalz aufgrund der hohen Permeabilität für Wasser bei längerem Betriebe entgegenzuwirken, z. B. ein mit einem Vorratsbehälter in Verbindung stehender Kanal, durch den frische Neutralsalzlösung unter Druck zugeführt werden kann.

Weiterhin ist es von Nachteil, daß derartige Meßsonden bei längerem Gebrauch Alterungserscheinungen zeigen, die zu Potentialverschiebungen führen können, welche die Meßgenauigkeit beeinträchtigen. Die Überwachung des Alterungszustandes derartiger Meßsonden ist schwierig und erfordert zahlreiche und umständliche Messungen.

Ein bislang nicht gelöstes Problem bei Meßsonden dieser Gattung besteht darin, daß das Referenzpotential häufig über längere Verwendungsdauer instabil ist und im Regelfall wesentlich abnimmt, was besonders dann eintritt, wenn unter Druckwechsel, unter dem Einfluß von Ultraschall oder in sehr verschmutzten Probelösungen gearbeitet wird.

In der DE-OS 24 36 261 ist ein elektrochemischer Gaskondensator zur Messung von Gasspuren in einem Gasgemisch beschrieben. Bei diesem Gaskondensator wird der zu messende Gasstrom an einer von zwei Elektroden einer Meßzelle vorbeigeführt. Beide Elektroden stehen mit einem organischen Elektrolyten in Kontakt. Die zu messende Gaskomponente verändert das elektrochemische Gleichgewicht an der Elektrode, an der der Gasstrom vorbeigeführt wird. Zwischen den beiden Elektroden wird in einem äußeren Schließungskreis ein meßbarer elektrischer Strom erzeugt, wenn eine solche Veränderung des elektrochemischen Gleichgewichts an der einen Elektrode auftritt. Wesentlich an diesem bekannten elektrochemischen Gaskondensator ist dabei, daß der organische Elektrolyt aus einem wasserfreien organischen Gel besteht. Die Gelbildung kann durch Einwirkung eines wasserfreien organischen Lösungsmittels auf ein synthetisches Polymer vorgenommen werden. Für das Polymer und das Lösungsmittel können beide homöopolare organische Moleküle verwendet werden. Auch kann das Gel zur Einstellung der erwünschten elektrischen Leitfähigkeit mit einem Salz dotiert werden, das in dem organischen Lösungsmittel für das Polymer dissoziiert.

Die Wirkungsweise des aus der DE-OS 24 36 261 bekannten Gaskondensators beruht also auf der Messung von Leitfähigkeitsänderungen, die durch die Reaktion der zu messenden Gasspuren des Gasgemisches an der einen der beiden Elektroden hervorgerufen werden, so daß eine amperometrische Messung vorliegt.

Das Gel kann bei diesem bekannten Gaskondensator mit einem Salz dotiert sein, wobei nur eine minimale Salzmenge eingesetzt wird, die zwischen 0,1 und 0,5% beträgt. Außerdem ist das Salz in dem organischen Lösungsmittel für das Polymer dissoziiert. Mit der Dotierung des Gels mit Salz wird also keine Trübung des Gels hervorgerufen.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine potentiometrische Messungen ermöglichende Meßsonde zu schaffen, die auch bei stark verschmutzten Probelösungen und Drücken oberhalb 10 bar genaue Meßergebnisse zu liefern vermag; außerdem soll ein Verfahren

4

zur Herstellung dieser Meßsonde angegeben werden.

Diese Aufgabe wird bei einer Meßsonde nach dem Oberbegriff des Patentanspruches 1 erfindungsgemäß durch die in dessen kennzeichnenden Teil enthaltenen Merkmale gelöst. Ein vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung der Meßsonde ergibt sich aus dem Patentanspruch 13.

Die Erfindung ermöglicht eine Meßsonde, bei der auf ein Diaphragma verzichtet werden kann, so daß eine hohe Konstanz des Referenzpotentials auch bei stark verschmutzten Probelösungen, bei Druck oder dem Einfluß von Ultraschall in den Probelösungen zu erreichen ist, die mit Drücken wesentlich oberhalb 10 bar belastbar ist und deren Alterungszustand auf einfache Weise ohne Zeitverlust festgelegt werden kann.

Die Meßsonde der angegebenen Art weist gegenüber bekannten Meßsonden zahlreiche Vorteile auf. So wird dadurch, daß das Polymer in situ im Gehäuse der Meßsonde gebildet ist, erreicht, daß eine wesentlich höhere Viskosität des Polymers einstellbar ist als bei nachträglichem Einbringen des Polymers in das Gehäuse. Die hohe Viskosität des Polymers erlaubt aber den Verzicht auf die Verwendung eines Diaphragmas, z. B. eines Keramikstübes oder einer semipermeablen Membran, zum Abschluß des Gehäuses nach außen. Auf diese Weise werden die bei bekannten Meßsonden auftretenden, die Meßgenauigkeit beeinträchtigenden Diaphragma-Verschmutzungen vermieden. Außerdem wird durch die hohe Viskosität des Polymers und durch den Umstand, daß aufgrund der In-situ-Bildung des Polymers im Gehäuse dessen vollständige Ausfüllung erreicht werden kann, eine hohe Druckfestigkeit erreicht, die eine Belastung mit Drücken oberhalb 10 bar, insbesondere im Bereich bis zu 40 bar gestattet.

Ein weiterer Vorteil der Meßsonde ist darin zu sehen, daß ihr Alterungszustand visuell feststellbar ist und laufend ohne zusätzliche umständliche Messungen überwacht werden kann. Diese Möglichkeit beruht auf dem Umstand, daß der Elektrolyt in Form einer Suspension von homogen verteilten Partikeln eines Neutralsalzes mit Ionen gleicher Überföhrungszahl in einer wäßrigen Lösung dieses Salzes vorliegt, wobei die feinverteilten Partikeln des Neutralsalzes eine Trübung des Polymers, in dem sie eingeschlossen sind, hervorrufen. Diese Trübung nimmt mit fortschreitender Alterung ab, da die feinverteilten Neutralsalzkpartikeln laufend in Lösung gehen, bis im Endzustand eine Lösung mit wesentlich geringerer Trübung vorliegt. Zwischen dem im ursprünglichen Zustand vorliegenden ersten Bereich, in dem die feinteiligen Neutralsalzkpartikeln homogen suspendiert sind, und einem zweiten Bereich, in dem die Neutralsalzkpartikeln in Lösung gegangen sind, kommt es zur Ausbildung einer deutlich sichtbaren Phasengrenze, deren Fortschreiten beobachtet werden kann. Aus der Lage der Phasengrenze und ihre Wanderungsgeschwindigkeit kann auf den Alterungszustand und die Geschwindigkeit der Alterung geschlossen werden.

Bevorzugte Ausgestaltungen der Meßsonde sind in den Patentansprüchen 2 bis 12 umschrieben.

Besonders gute Ergebnisse hinsichtlich der Porengröße, der Viskosität des Polymers und seiner Fähigkeit, den in Form einer Suspension vorliegenden Elektrolyten einzuschließen und eine vorteilhafte Diffusionsrate zu gewährleisten, werden mit einem Polymer gemäß dem Patentanspruch 5 erhalten, insbesondere aber durch die Ausgestaltungen gemäß den Patentansprüchen 5 bis 7.

Durch den Gehalt an feinteiligen Oxyden gemäß Pa-

Besonders vielseitige Einsatzmöglichkeiten der Meßsonde gestatten Elektrolytzusammensetzungen entsprechend den Patentansprüchen 2 bis 4 und 6.

Durch den Gehalt an einem den Wasserdampfpartialdruck erniedrigenden Mittel gemäß Anspruch 8, wobei Glycerin besonders bevorzugt ist, wird auch bei längerer ungeschützter Lagerung der Meßsonde ein Austrocknen verhindert.

Ein besonders vorteilhafter und leicht zu realisierender Aufbau der Meßsonde ist in den Patentansprüchen 9 und 10 umschrieben, wobei die Meßsonde sowohl gemäß Patentanspruch 11 als Bezugselektrode oder gemäß Patentanspruch 12 als Einstabmeßkette ausgebildet sein kann. Im letzteren Fall können sowohl der Bezugselektrolyt als auch der Brückenelektrolyt in Form eines Gels, wie beschrieben, vorliegen.

Das im kennzeichnenden Teil des Patentanspruches 13 beschriebene Herstellungsverfahren ermöglicht eine einfache, mit geringem Zeit- und Kostenaufwand durchzuführende Herstellung der Meßsonde. Dieses Verfahren bietet den Vorteil, daß die Viskosität des aus Polymer und Neutralsalzsuspension gebildeten Gels entsprechend den gestellten Anforderungen exakt eingestellt werden kann und daß außerdem die Bildung unerwünschter Hohlräume, die bei Druckbelastung zu einer Zerstörung der Meßsonde führen können, unterbunden werden kann. Außerdem lassen sich durch geeignete Wahl der zur Bildung des Polymers erforderlichen Monomere und/oder Präpolymere die Porengröße des Polymers und damit dessen Diffusionsverhalten einwandfrei steuern.

Eine bevorzugte Ausführungsform dieses Verfahrens ist im Patentanspruch 14 umschrieben, der eine bevorzugte Elektrolytkombination beinhaltet.

Die Meßsonde der eingangs erwähnten Art kann zur Prozeßüberwachung und/oder Prozeßsteuerung verwendet werden, wobei ihr Aufbau einen Einsatz bei Drücken bis zu 40 bar erlaubt. Durch die Möglichkeit, den Alterungszustand der Meßsonde auf einfache Weise laufend zu überwachen, wird außerdem eine hohe Meßgenauigkeit auch bei langdauerndem Einsatz erreicht.

Ausführungsbeispiele der Erfindung werden nachfolgend anhand der Zeichnungen beschrieben, dabei zeigt

Fig. 1 eine als Bezugselektrode ausgebildete Meßsonde im Längsschnitt,

Fig. 2 einen Teilabschnitt der Meßsonde der Fig. 1 in einem ersten Alterungszustand,

Fig. 3 einen Teilabschnitt der Meßsonde der Fig. 1 in einem zweiten Alterungszustand,

Fig. 4 eine als Einstabmeßkette ausgebildete Meßsonde in verkürzter Darstellung im Längsschnitt,

Fig. 5 eine Meßsonde mit verlängerter Diffusionsstrecke in schematischer Darstellung im Längsschnitt.

Fig. 1 zeigt eine als Bezugselektrode ausgebildete Meßsonde 2 mit einem Gehäuse 4 aus elektrisch isolierendem Material, beispielsweise Glas oder Kunststoff, z. B. Polyäthylen. Das Gehäuse 4 dient zur Aufnahme

von Elektrolyten gleicher Überföhrungszahl in einer Lösung dieses Salzes eingeschlossen ist, wobei das Neutralsalz bevorzugt Kallumchlorid ist. Aufgrund der suspendierten feinteiligen Neutralsalzpartikeln zeigt der gelartige Bezugselektrolyt 6 eine gleichmäßige Tröbung und somit ein milchiges Aussehen.

Der Bezugselektrolyt 6 umgibt ein als einseitig offene Patrone ausgebildetes Bezugselement 10, das ebenfalls im Gehäuse 4 untergebracht ist. Das Bezugselement 10 enthält eine Elektrode 12 mit bekanntem Potential, beispielsweise eine Ag/AgCl-Elektrode, die durch einen in eine KCl-Lösung als innerem Bezugselektrolyten 14 eintauchenden chlorierten Silberdraht gebildet ist. Um ein Ausfließen des inneren Bezugselektrolyten 14 am offenen Ende 16 des Bezugselementes 10 zu verhindern, ist er in die Poren eines ionendurchlässigen mikroporösen Polymers, vorzugsweise desselben wie im Falle des Bezugselektrolyten 6, eingeschlossen. In dem dem offenen Ende 16 gegenüberliegenden Teil des Bezugselementes 10 ist ein über eine drahtförmige Zuleitung 18, z. B. einen Platindraht, mit der Elektrode 12 verbundener Steckkontakt 20 vorgesehen, über den eine Verbindung mit im Kopfteil 22 oder außerhalb des Gehäuses 4 angeordneten Anschlußelementen hergestellt werden kann. Außerdem ist innerhalb des Bezugselementes 10 eine Dichtung 24, z. B. eine Glas- oder Kunststoffdichtung, vorgesehen, durch die eine Beröhrung des Steckkontaktes 20 mit dem inneren Bezugselektrolyten 14 verhindert wird.

Die Meßsonde 2 wird bevorzugt hergestellt, indem man das Bezugselement 10 in das Gehäuse 4 einbringt, dieses evakuiert und anschließend eine Mischung von zur Bildung Polymers bestimmten Monomeren und/oder Präpolymeren und gegebenenfalls Polymerisations- und/oder Vernetzungskatalysatoren und einer Neutralsalzsuspension, wie sie durch homogenes Verteilen feinteiliger Neutralsalzpartikeln in einer Lösung des Neutralsatzes erhalten wird, in das Gehäuse einsaugt und dort zur Polymerisation und gegebenenfalls Vernetzung bringt. Man verwendet hierzu vorzugsweise ein Gemisch aus Acrylamid und N,N'-Methylen-bis-Acrylamid, wobei der Anteil des N,N'-Methylen-bis-Acrylamids 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches, beträgt, und fügt diesem Gemisch einen oder mehrere Polymerisationskatalysatoren hinzu. Für die Polymerisation auf chemischem Wege werden $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ und $(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, die vorteilhafterweise zusammen eingesetzt werden, und für die Photopolymerisation Riboflavin und $(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, die ebenfalls vorteilhafterweise zusammen eingesetzt werden, bevorzugt. Bei Verwendung des beschriebenen Gemisches erhält man ein Copolymer von Acrylamid und N,N'-Methylen-bis-Acrylamid, das eine Netzstruktur aufweist und hinsichtlich seines Diffusionsverhaltens seiner Stabilität und seiner Viskosität besonders vorteilhafte Eigenschaften aufweist.

Die vorteilhaften Eigenschaften des Gels werden

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.